

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ТЕПЛОТЫ СМЕШЕНИЯ ПРОПАНОЛА-1 И ВОДЫ, ПОДВЕРГШЕЙСЯ ВОЗДЕЙСТВИЮ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

И. Е. Стась, В. Ю. Чиркова

ФГБОУ ВПО «Алтайский Государственный Университет»

Поступила в редакцию 14.01.2017 г.

Аннотация. Определены интегральные молярные теплоты смешения воды и пропанола-1 при двух температурах. Показано, что с увеличением концентрации получаемого раствора экзотермичность процесса возрастает. При использовании воды, подвергшейся воздействию высокочастотного электромагнитного поля, теплоты смешения значительно изменяются как в сторону увеличения теплового эффекта, так и в сторону его снижения в зависимости от частоты поля. Степень изменения теплоты смешения зависит также от времени облучения и температуры. Наблюдаемые явления объясняются изменением энергии взаимодействия молекул пропанола с реорганизованным растворителем.

Ключевые слова: водный раствор пропанола, теплота смешения, гидрофобные взаимодействия, высокочастотное поле, частота

Abstract. The heat of mixing of water and 1-propanol at two temperatures were defined. It is shown that the exothermicity of the process increases with increasing concentration of the solution. With use of water, exposed to high-frequency electromagnetic field, the heat of mixing vary considerably both in the direction of increasing the thermal effect and in the direction of its reducing, depending on the field frequency. The degree of change in heat of mixing also depends on the temperature and exposure time. The observed phenomena can be explained by a change in the energy of interaction of propanol molecules with the reorganized solvent.

Keywords: aqueous propanol solution, heat of mixing, hydrophobic interaction, high-frequency field, the frequency.

Из числа основных термодинамических функций, характеризующих образование раствора, теплота его образования непосредственно связана с энергией межмолекулярного взаимодействия в жидкой фазе. При постоянном давлении

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Следовательно, для растворов, учитывая малую величину объемного эффекта их образования, с большой степенью точности считается $\Delta H = \Delta U$ [1]. Теплоты смешения являются основными энергетическими характеристиками раствора, их величины непосредственно связаны с энергией межмолекулярных взаимодействий в жидкой фазе [2]. Для каждой системы теплота смешения является суммарной величиной многих энергетических

процессов, сопровождающих образование раствора. Однако для многих групп бинарных растворов оказывается возможным определить тип межмолекулярных взаимодействий (образование водородных связей, ориентационное и дисперсионное взаимодействие и т.п.), которые играют определяющую роль в суммарном эффекте; установить связь между концентрационной зависимостью теплот смешения и структурными особенностями жидких компонентов, способностью их молекул к ассоциации и образованию молекулярных комплексов. Анализ зависимости теплот смешения от концентрации и температуры позволяет сделать заключение о характере процессов, сопровождающих образование раствора [3].

В водных растворах неэлектролитов наблюдаются различные структурные изменения, которые

отражаются на величинах ΔH . В первую очередь это проявляется в наличии экзoeffекта образования растворов с большим содержанием воды. Наличие экзoeffекта связано с тем, что без нарушения связей между молекулами воды, могут образовываться кластеры, состоящие из молекулы неэлектролитов, окруженной несколькими молекулами воды, сохранившими водородные связи, а иногда и образовавшими новые связи [4, 5].

К настоящему времени проведены многочисленные исследования, посвященные изучению изменения свойств и структуры воды и водных растворов в результате воздействия постоянного магнитного и электромагнитного полей. Установлено, что степень их изменения зависит от параметров поля, природы растворенного вещества и его концентрации [6-13].

Большинство исследований по полевому воздействию посвящено растворам электролитов [8, 9, 11]. В то же время большой теоретический интерес могут представлять растворы неэлектролитов, особенно таких, компоненты которых способны образовывать межмолекулярные водородные связи. Изменение структурной организации раствора при предварительном облучении одного из его компонентов не может не сказаться на термодинамических функциях его образования.

В данной работе проведено определение интегральных молярных теплот смешения пропанола-1 и воды, подвергшейся бесконтактному воздействию низкоинтенсивного электромагнитного поля (ЭМП), и сравнение полученных результатов с тепловыми эффектами растворения спирта в необлученной воде.

Выбор пропанола-1 в качестве объекта исследования обусловлен его хорошей растворимостью в воде, наличием достоверных литературных данных о теплотах смешения и их концентрационной и температурной зависимости, что позволяет сопоставить собственные экспериментальные результаты с литературными, и на их основании судить о достоверности полученных термодинамических характеристик в облученной воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали деионизованную воду, очищенную с помощью деионизатора воды ДВ-301, с удельной электропроводностью $2.4 \cdot 10^{-4}$ См/м, и пропанол-1 (ТУ 2632-106-4449379-07) фирмы «PanreacQuimicaSA», Barcelona. Массовая доля основного вещества 99.5% , $\rho = 0.804$, нелетучие примеси 0.001%.

Облучение воды проводили с помощью генератора высокочастотных (ВЧ) сигналов ГЗ-19А, с выходным напряжением 20-22 В, и диапазоном частот 30-200 МГц. Выходная мощность генератора – 1 Вт. Для облучения воды использовали ячейку емкостного типа вместимостью 200.0 мл. На рисунке 1 представлена схема ВЧ ячейки, которая изготовлена из стекла. Внутренний ВЧ электрод, запаянный в стекло, вставлен в ячейку через ее боковую поверхность. Внешний ВЧ электрод – медная фольга, плотно примыкающая к поверхности ячейки. Электроды были присоединены к генератору с помощью ВЧ кабеля длиной 15 см.

Воду заливали в ячейку, которую присоединяли к ВЧ-генератору с помощью ВЧ-разъема. На генераторе устанавливали определенную частоту и максимально возможное при данной частоте напряжение. Облучение проводили в течение 1-3-х часов.

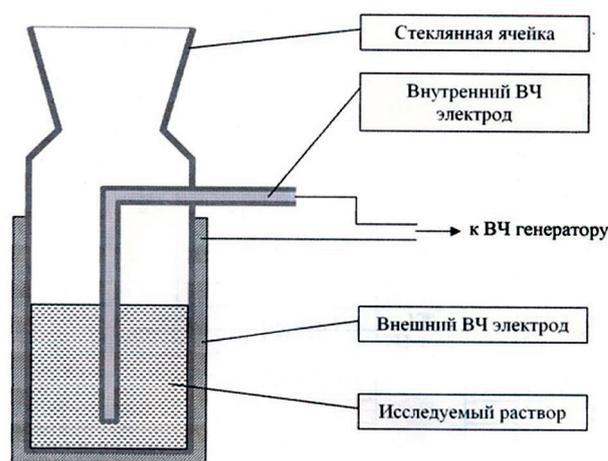


Рис. 1. Конструкция ячейки для облучения воды ВЧ полем

Определение теплоты смешения проводили с помощью калориметра ММС 274Nexusv адiabатическом режиме, фиксируя изменение температуры при добавлении различных объемов пропанола-1 к 100 мл воды с точностью $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Измерения проведены при двух температурах 293 и 298К. Число параллельных измерений $n = 3$. Расчет ΔH проводили по стандартной методике с учетом постоянной калориметра. Полученную величину теплоты растворения пересчитывали на тепловой эффект образования 1 моль раствора (интегральная молярная теплота растворения).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования показали, что растворение пропанола-1 в воде является экзо-

термическим процессом в изученной области концентраций, что проявляется в повышении температуры при смешении компонентов. С увеличением объема спирта величина Δt^0 при образовании раствора возрастает. На рис. 2 приведены кривые изменения температуры при смешении воды с различными объемами пропанола-1.

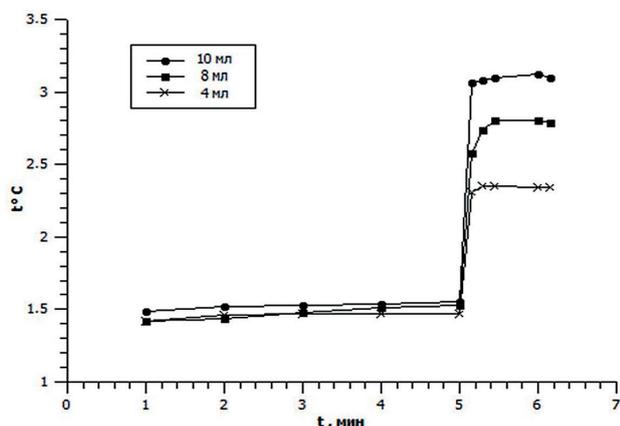


Рис. 2. Изменение температуры при смешении 100 мл воды с различными объемами пропанола-1 ($T = 293 \text{ K}$, $x_1=0.95 \text{ мол.}\%$, $x_2=1.89 \text{ мол.}\%$, $x_3=2.34 \text{ мол.}\%$)

По полученным данным изменения температуры во времени рассчитаны интегральные молярные теплоты смешения воды и пропанола-1 в расчете на 1 моль раствора. Установлено удовлетворительное совпадение рассчитанных значений теплот смешения с литературными данными, приведенными в [14]. При увеличении концентрации спирта в воде тепловой эффект возрастает (табл. 1, 2).

При $T=298 \text{ K}$ повышение температуры при смешении компонентов выражено в меньшей степени (рис. 3). Тепловые эффекты растворения спирта также имеют меньшие значения по сравнению с $T=293 \text{ K}$ (табл. 2), что также соответствует литературным данным [4, 14].

Первоначально облучение воды проводили полем частотой 170 МГц в течение 1 часа. Изменение свойств воды контролировали по изменению электропроводности. За время облучения наблюдалось ее увеличение более чем в 3 раза. Перед экспериментом облученную воду выдерживали в течение недели. За это время возросшее значение электропроводности не изменялось, либо даже несколько возрастало.

Применение в качестве растворителя воды, подвергшейся воздействию электромагнитного поля частотой 170 МГц , приводит к изменению теплового эффекта процесса - экзотермичность

процесса возрастает (повышение температуры при использовании облученной воды заметно больше). Эффект наблюдается во всем изученном диапазоне концентраций (табл. 1, 2). С увеличением объема добавляемого к воде спирта различия между теплотами смешения спирта с облученной и необлученной водой снижаются. При $x=5.76 \text{ мол.}\%$ величина $\Delta H_{\text{обл}}$ превышает $\Delta H_{\text{необл}}$ всего на 4.8% , тогда как при самых низких концентрациях теплота растворения спирта в облученной воде больше на $41-50\%$. При температуре 298 K эффект от облучения проявляется в большей степени (табл. 1).

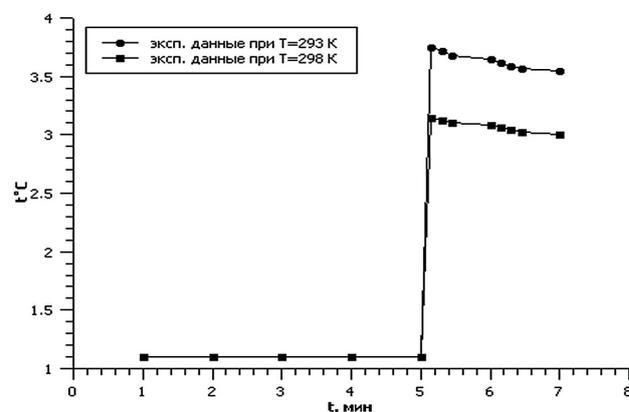


Рис. 3. Изменение температуры при смешении 100 мл необлученной воды с 13 мл пропанола-1 при двух температурах ($x=3.04 \text{ мол.}\%$)

Поскольку все предыдущие исследования свидетельствуют о зависимости эффективности полевого воздействия от его частоты [10-13], то далее были проведены эксперименты с водой, облученной полем различных частот в интервале $130-200 \text{ МГц}$ с шагом 10 МГц (выбор частотного диапазона обусловлен тем, что именно в данном интервале частот ранее наблюдали максимальное изменение свойств воды [13]). Измерения проведены для одной концентрации раствора $x = 3 \text{ мол.}\%$. Был обнаружен интересный факт – воздействие поля частотами, отличными от 170 МГц , приводит к противоположному эффекту – экзотермичность смешения воды и спирта снижается по сравнению с необлученной водой - на $3.4 \dots 18\%$ в зависимости от частоты (максимально для 140 МГц).

Эффективность электромагнитного поля зависит также от времени его воздействия [10, 13]. Проведенные исследования показали, что увеличение времени облучения воды полем частотой 170 МГц способствует увеличению экзотермического эффекта смешения ее с пропанолом, а воздействие поля частотой 140 МГц – к его снижению (табл. 4).

Таблица 1.

Теплоты смешения 100 мл необлученной ($f=0$) и облученной воды ($f=170$ МГц) с различными объемами пропанола-1 при $T=293$ К

x , мол.%	0.23	0.48	0.95	1.42	2.34	3.04	3.72	4.63	5.76
Δt , °С	0.22 ± 0.02	0.52 ± 0.03	0.81 ± 0.02	1.32 ± 0.03	1.78 ± 0.03	2.63 ± 0.04	2.84 ± 0.02	3.10 ± 0.03	3.30 ± 0.03
$-\Delta H$, Дж/моль р-ра ($f=0$)	26.5 ± 1	62.7 ± 1	98 ± 2	155 ± 3	217 ± 2	322 ± 4	349 ± 5	382 ± 4	409 ± 6
Δt , °С	0.31 ± 0.03	0.63 ± 0.04	0.99 ± 0.02	1.39 ± 0.03	2.17 ± 0.03	2.78 ± 0.03	2.97 ± 0.03	3.21 ± 0.04	3.46 ± 0.04
$-\Delta H$, Дж/моль р-ра ($f=170$ МГц)	37.3 ± 2	75.9 ± 2	122 ± 2	188 ± 3	265 ± 5	340 ± 4	365 ± 5	396 ± 5	429 ± 6
$\Delta\%$	41	21	20	18	22	5.7	4.6	3.6	4.8

Таблица 2.

Теплоты смешения 100 мл необлученной ($f=0$) и облученной воды ($f=170$ МГц) с различными объемами пропанола-1 при $T=298$ К

x , мол.%	0.23	0.48	0.95	1.42	2.34	3.04	3.72	4.63	5.76
Δt , °С	0.20 ± 0.03	0.40 ± 0.04	0.82 ± 0.04	1.10 ± 0.03	1.79 ± 0.02	2.13 ± 0.03	2.36 ± 0.03	2.63 ± 0.04	2.91 ± 0.05
$-\Delta H$, Дж/моль р-ра ($f=0$)	24.1 ± 1	48.2 ± 1	99.1 ± 3	133 ± 2	216 ± 2	261 ± 4	290 ± 3	324 ± 4	361 ± 5
Δt , °С	0.30 ± 0.03	0.52 ± 0.04	0.97 ± 0.03	1.30 ± 0.04	1.92 ± 0.03	2.32 ± 0.03	2.53 ± 0.04	2.83 ± 0.04	3.05 ± 0.03
$-\Delta H$, Дж/моль р-ра ($f=170$ МГц)	36.1 ± 1	62.7 ± 2	117 ± 3	158 ± 4	234 ± 3	284 ± 5	311 ± 6	349 ± 6	378 ± 5
$\Delta\%$	50	30	18	18	7.3	8.9	7.2	7.6	4.8

Таблица 3.

Теплоты смешения 100 мл облученной воды и 13 мл пропанола-1 ($x=3$ мол.%) в зависимости от частоты электромагнитного воздействия на воду при $T=293$ К

f , МГц	0	130	140	150	160	170	180	190	200
Δt , °С	2.63 ± 0.03	2.18 ± 0.03	2.16 ± 0.02	2.54 ± 0.03	2.24 ± 0.04	2.78 ± 0.03	2.19 ± 0.03	2.18 ± 0.03	2.21 ± 0.04
$-\Delta H$, Дж/моль -ра	322 ± 3	267 ± 2	264 ± 3	311 ± 4	274 ± 3	340 ± 6	268 ± 3	267 ± 4	270 ± 3

При этом для частоты 140 МГц наблюдается «насыщение» - тепловой эффект растворения пропанола достигает постоянного значения уже в результате полуторачасового облучения, в то время как для частоты 170 МГц наблюдается экспоненциальное увеличение теплоты смешения при увеличении времени облучения.

Изменение теплот смешения облученной воды и пропанола свидетельствует об изменении структурной организации воды, т.к. термодинамические закономерности процесса растворения определяются межмолекулярным взаимодействием, как отмечалось выше. Согласно литературным данным экзотермичность растворения в воде веществ-неэлектролитов, принадлежащих к различными функциональным рядам, имеет общую причину. С одной стороны, молекулы неэлектролита, попадая в воду, затрудняют трансляционное движение ее молекул, что приводит к восстановлению водородных связей между молекулами воды, росту структурированности воды. Этот эффект может быть описан как результат заполнения молекулами неэлектролитов полостей структуры воды. С другой стороны, всегда сказывается несоответствие формы и размеров молекул неэлектролита и молекул воды, а также различие взаимодействий между молекулами воды и между молекулами неэлектролита и воды. Это ведет к уменьшению упорядоченности воды – к разрушению ее структуры. Суммарный эффект добавки определяется тем вкладом, который превалирует [14].

Шуйский и Наберухин показали, что стабилизация, наблюдаемая в водных растворах спиртов, обусловлена упрочнением водородных связей только воды, но не спиртов. Попадание молекул спирта в пустоты локальных молекулярных образований или между ними вызывают либо стабилизацию локальных образований, либо их перестройку в направлении упрочнения структуры воды [15]. Гидрофильные группы спиртов могут замещать молекулы воды в локальных образованиях.

Гидрофобный алкильный радикал может стабилизировать структуру воды не только за счет

уменьшения трансляционного движения молекул воды, но и за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия. Увеличение размеров алкильного радикала сопровождается более существенными перестройками локальных молекулярных образований (разрушение существующих и образование новых), что отражает увеличение разрушающего воздействия молекул спирта на структуру воды при переходе от метанола к этанолу, пропанолу и бутанолу. Теплота смешения воды и спирта при указанном переходе снижается [14, 15]. Следовательно, можно предположить, что увеличение экзоэффекта при смешении пропанола-1 и воды, облученной полем частотой 170 МГц, сопровождается меньшим разрушением структуры воды или, другими словами, доля разрушенной структуры при образовании раствора одинаковой концентрации в облученной воде меньше по сравнению с необлученной на фоне более структурированной в результате полевого воздействия воды. При увеличении концентрации спирта эффект разрушения структуры воды возрастает, что нивелирует упорядочивающий эффект полевого воздействия. При повышении температуры упорядоченность водной среды снижается, что приводит к снижению экзоэффекта как для необлученной, так и для облученной воды. Т.е. можно предположить, что действие поля на структуру воды аналогично понижению температуры.

Следует отметить, что степень изменения теплоты смешения при $T = 298\text{ K}$ для облученной воды в области самых низких концентраций заметно выше, что можно интерпретировать как преобладание организующего фактора электромагнитного воздействия на воду над тепловым движением. Интересен факт резкого снижения различия в теплотах смешения облученной и необлученной воды при переходе от $x = 2.34\text{ мол.}\%$ к $x = 3.04\text{ мол.}\%$ при $T = 293\text{ K}$ и от $x = 1.42\text{ мол.}\%$ к $x = 2.34\text{ мол.}\%$ при $T = 298\text{ K}$. Очевидно в этой области наблюдается определенная перестройка структуры раствора спирта, причем при повышении температуры она происходит при более низких концентрациях.

Таблица 4.

Теплоты смешения 100 мл воды, облученной электромагнитным полем ($f = 140$ и 170 МГц) в течение различного времени, и 13 мл пропанола-1 ($x = 3\text{ мол.}\%$) при $T = 293\text{ K}$

t, ч	0.5	1	1.5	2	2.5	3
$-\Delta H$, Дж/моль р-ра (140 МГц)	279 ± 3	264 ± 4	261 ± 2	263 ± 4	261 ± 3	262 ± 4
$-\Delta H$, Дж/моль р-ра (170 МГц)	337 ± 4	340 ± 5	344 ± 6	354 ± 5	370 ± 4	384 ± 6

Растворение пропанола в воде, облученной ЭМП других частот приводит к снижению экзотермического эффекта. Поскольку измерения проведены только для одной концентрации раствора, интерпретация данных результатов затруднена. Можно лишь констатировать факт чувствительности структурной организации воды к частоте полевого воздействия.

Экзотермичность процесса смешения компонентов изменяется при увеличении времени воздействия поля на воду, что можно интерпретировать как способность водной среды аккумулировать электромагнитную энергию, что проявляется в более выраженном изменении ее структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На данном этапе исследований можно констатировать факт, что при растворении пропанола-1 в облученной воде характер межмолекулярных взаимодействий изменяется, что проявляется в изменении энергетики процесса. Однако для установления конкретной причины наблюдаемых явлений необходимы дальнейшие исследования по определению теплот смешения облученной воды с различными спиртами или другими классами органических соединений с различной длиной углеводородного радикала и числом полярных групп для выявления роли гидрофобных и гидрофильных взаимодействий. Это позволит расширить представления о структуре водных растворов неэлектролитов и возможности ее изменения в результате различных внешних воздействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крестов Г.А. Термодинамика процессов в растворах / Г.А. Крестов. — Л.: Химия, 1984. — 272 с.
2. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов / Н.А. Смирнова. — Л.: Химия, 1987. — 335 с.
3. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. — 544 с.
4. Белоусов В.П. Термодинамика водных растворов неэлектролитов / В.П. Белоусов, М.Ю. Панов. — Л.: Химия, 1983. — 264 с.
5. Крестов Г.А. От кристалла к раствору / Г.А. Крестов, В.А. Кобенин. — Л.: Химия, 1977. — 37 с.
6. Сокольский Ю.М. Омагниченная вода: правда и вымысел / Ю.М. Сокольский. — Л.: Химия, 1990. — 144 с.
7. Саяхов Ф.Л. Воздействие высокочастотного электромагнитного поля на многокомпонентные системы / Ф.Л. Саяхов, Л.А. Ковалева, А.Д. Галимбеков // Магнитная гидродинамика. — 1997. — Т.33. №3. — С.356-364.
8. Лобанов А.И. Параметрический резонанс и формирование диссипативных структур в растворах электролитов при воздействии периодического электрического поля / А.И. Лобанов, Т.К. Старожилова, А.П. Черняев // Журнал физической химии. — 2000. — Т. 74. № 11. — С. 2087 – 2092.
9. Красиков Н.Н. Влияние электрического поля на ионный состав водных растворов / Н.Н. Красиков // Журнал физической химии. — 2002. — Т. 76. № 3. — С.567–568.
10. Стась И.Е. Вязкость растворов желатина, приготовленных на облученной электромагнитным полем воде / И.Е. Стась, В.Ю. Чиркова, М.И. Минин // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2016. — №2. — С.32-36.
11. Stas I.E. Identification nonthermal component influence of high-frequency electromagnetic field for speed electrode process / I.E. Stas, T.S. Ivonina, B.P. Shipunov // Electroanalysis. — 2005. V. 17. №5. — P.794-797.
12. Стась И.Е. Влияние электромагнитного поля высокой частоты на критическую концентрацию мицеллообразования водного раствора додецилсульфата натрия / И.Е. Стась, О.П. Михайлова // Журнал физической химии. — 2009. — Т.83(2). — С.324–325.
13. Стась И.Е. Физико-химические процессы в электромагнитном поле ультравысоких частот / И.Е. Стась, В.Ю. Чиркова, И.А. Штоббе // Монография. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2015. — 101 с.
14. Белоусов В.П. Теплоты смешения жидкостей. Справочник / В.П. Белоусов, А.Г. Морачевский. — Л.: Химия, 1970. — 256 с.
15. Горбунов Б.З. Исследование структуры водных растворов неэлектролитов методами колебательной спектроскопии / Б.З. Горбунов, В.С. Козлов, Ю.Н. Наберухин // Журнал структурной химии. — 1975. Т.16. — №5. — С. 808-815.

*Алтайский Государственный Университет
Чиркова В. Ю., аспирантка кафедры физической и неорганической химии
Тел.: 8-913-218-47-06
E-mail: varvara.chirkova@gmail.com*

*Altai State University
Chirkova V. Yu., post-graduate student,
Department of the Physical and Inorganic Chemistry
Tel.: 8-913-218-47-06
E-mail: varvara.chirkova@gmail.com*

Стась И. Е., Чиркова В. Ю.

*Стась И. Е., доцент кафедры физической и
неорганической химии*

Тел.: 8-913-368-11-94

E-mail: irinastas@gmail.com

*Stas I, E., associate professor, Department of the
Physical and Inorganic Chemistry*

Tel.: 8-913-368-11-94

E-mail: irinastas@gmail.com